



JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 5[1993]-58605

Int. Cl. <sup>5</sup>

C 01 B 13/32  
C 01 G 23/00  
25/00

Sequence Nos. for Office Use:

8516-4G  
7202-4G  
7202-4G

Filing No.:

Hei 3[1991]-244450

Filing Date:

August 29, 1991

Publication Date:

March 9, 1993

No. of Claims:

2 (Total of 3 pages)

Examination Request:

Yes

METHOD FOR THE MANUFACTURE OF CERAMIC COMPOSITE POWDER

Applicant:

000006264  
Mitsubishi Material Co., Ltd.  
1-5-1 Ote-cho, Chiyoda-ku, Tokyo

Inventor:

Yasuyuki Ogata  
Mitsubishi Material Co., Ltd.  
Ceramics Research Institute  
2270 Oji Yokose, Yokose-cho,  
Chichibu-gun, Saitama-ken

Agent:

Masayoshi Suda, patent attorney

Abstract

Objective

To obtain a ceramic composite powder having an electrical function, a mechanical function, a magnetic function and other multiple functions in combination.

RECEIVED  
MAR 10 2003  
TC 1700 MAIL ROOM

## Constitution

A metal alkoxide is dissolved in an organic solvent to prepare an alkoxide solution. Ceramic particles are dispersed in this solution to prepare a ceramic suspension. Water is added into this suspension to hydrolyze the alkoxide mentioned previously to prepare a composite with the adherence of the hydrolysis product of this alkoxide onto the surface of the ceramic particles mentioned previously. This composite is dried and heated to convert the alkoxide hydrolysis product mentioned previously into metal oxide particles. A ceramic composite powder with the ceramic particles mentioned previously as nuclei and with the adherence of the metal oxide particles around them is obtained.

## Claims

1. A method for the manufacture of a ceramic composite powder, consisting of a process in which a metal alkoxide is dissolved in an organic solvent to prepare an alkoxide solution, a process in which ceramic particles are dispersed in this solution to prepare a ceramic suspension, a process in which water is added into this suspension to hydrolyze the alkoxide mentioned previously to prepare a composite with the adherence of the hydrolysis product of this alkoxide onto the surface of the ceramic particles mentioned previously, and a process in which this composite is dried and heated to convert the alkoxide hydrolysis product mentioned previously into metal oxide particles, and a ceramic composite powder with the ceramic particles mentioned previously as nuclei and with the adherence of the metal oxide particles around them is obtained.

2. The method for the manufacture of a ceramic composite powder described in Claim 1, in which ultrasound is added into the alkoxide solution to disperse the ceramic particles.

## Detailed explanation of the invention

[0001]

### Industrial application field

The present invention relates to a method for the manufacture of a ceramic composite powder having an electrical function, a mechanical function, a magnetic function and other multiple functions in combination.

[0002]

### Prior art

Fine ceramics are generally manufactured so that they have specific properties, in other words, an electrical function, a mechanical function, a magnetic function, and so on, respectively. For example, for ceramics having a mechanical function, a ceramic powder with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  as major components is used in the raw material. For dielectric ceramics, a

ceramic powder with  $\text{BaTiO}_3$  as a major component is used in the raw material. However, a ceramic composite powder having various functions like mechanical properties and dielectric properties in combination simultaneously has not been developed. Conventionally, a general method for the manufacture of a ceramic composite powder of this kind is a method in which ceramic raw material powders are weighed according to components so that a specified composition is obtained, the various components are thoroughly mixed and homogenized, and this is then fired. By this method, in order to achieve a sufficiently homogenized composition, it is necessary to repeat the pulverization of the fired material, mixing and firing for several times.

[0003]

Problems to be solved by the invention

However, even if sufficient mixing is achieved by this method, it is difficult to have a uniform composition in the micron order of the average particle diameter of the mixture because the microfine raw material powder is easily agglomerated before mixing. In order to obtain ceramics of an ideally uniform composition, it is desirable to use a ceramic-ceramic raw material powder such that a predetermined composition is achieved as a raw material powder. However, a method for the manufacture of a ceramic-ceramic composite powder appropriate for such a purpose has not been found.

[0004]

The objective of the present invention is to provide a method for the manufacture of a ceramic composite powder having a composite of a variety of functions in combination simultaneously.

[0005]

Means to solve the problems

In order to achieve the objective mentioned previously, the method for the manufacture of a ceramic composite powder of the present invention is a method consisting of a process in which a metal alkoxide is dissolved in an organic solvent to prepare an alkoxide solution, a process in which ceramic particles are dispersed in this solution to prepare a ceramic suspension, a process in which water is added into this suspension to hydrolyze the alkoxide mentioned previously to prepare a composite with the adherence of the hydrolysis product of this alkoxide onto the surface of the ceramic particles mentioned previously, and a process in which this composite is dried and heated to convert the alkoxide hydrolysis product mentioned previously into metal oxide particles, and a ceramic composite powder with the ceramic particles mentioned previously as nuclei and with the adherence of the metal oxide particles around them is obtained.

[0006]

The present invention will be described in detail in the following.

(a) Preparation of a ceramic suspension

One or more specific metal alkoxides are dissolved in an organic solvent that can dissolve them. As alkyl groups of the metal alkoxides, those with 1-20 carbon atoms are included. The metal elements include all elements that can be synthesized into organic metals. Na, K, Cs and other alkali metals, Mg, Ca, Sr, Ba and other alkaline-earth metals, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Re and other transition metals, Cu, Zn, Al, Cd and other metals, B, Si, Ga, Ge, As, Se, In, Sn, Sb, Te, Pb, Bi and other semimetals, La, Ce, Sm and other rare-earth elements are included. As the organic solvents, alcohols, ketones, benzene, xylene and other aromatic compounds and so on can be mentioned.

[0007]

Ceramic particles are added and dispersed into the resulting alkoxide solution to prepare a ceramic suspension. These ceramic particles consist of micropowders prepared by the publicly known pulverizing method or chemical synthesis method. From the aspect of sintering characteristics, they are oxide ceramic powders having particle sizes in the submicron region, preferably particle diameters 1  $\mu\text{m}$  or less. In order to achieve the objective of the present invention, these oxides as the ceramic particles have functions that are different from those of the metal oxides obtained through the hydrolysis of the metal alkoxides mentioned previously. The concentration of this alkoxide solution and the amount of dispersion of the ceramic particles can be decided according to the final application of the composite powder of the present invention. It is preferable that the concentration of this alkoxide solution is 0.1-10 mol/L, and the amount of dispersion of the ceramic particles is 5-100 wt % with respect to the organic solvent mentioned previously. The ceramic suspension can also be prepared by the dispersion of ceramic particles in an organic solvent first and then the dissolution of the metal alkoxide in this dispersed solution. If ultrasound is added during the dispersion of ceramic particles, this will be preferable since the ceramic particles are dispersed uniformly.

[0008]

(b) Hydrolysis of alkoxide

Water is added into the ceramic suspension prepared in this manner to cause the hydrolysis of the metal alkoxide. Since the hydrolysis product of the alkoxide is generally [made up of] extremely microfine particles of tens to thousands of angstroms, the activation energy of

the hydrolysis product is extremely high. Thus, it is difficult to disperse these alone into the organic solvent in a stable manner. Therefore, particles of the alkoxide hydrolysis product are adhered spontaneously onto the surface of ceramic particles floating in the organic solvent.

[0009]

(c) Manufacture of the ceramic composite powder

By the evaporation of the liquid containing the organic solvent and water from the suspension mentioned previously or by the centrifugal separation or the filtration of the suspension followed by the drying of the separated material, a composite with the adherence of the alkoxide hydrolysis product on the ceramic particles is obtained. If this composite is heated at a temperature above that for the decomposition of the metal alkoxide to form a metal oxide and under that for the reaction of this metal oxide with the ceramic particles, a ceramic composite powder having the ceramic particles as nuclei and having a two-layer structure with the adherence of the metal oxide particles around them can be obtained.

[0010]

Furthermore, by the repetition of the manufacturing process of the present invention in the manner described previously, a ceramic composite powder having a structure of three layers or more can be manufactured.

[0011]

Functions

If water is added to a suspension obtained by the dispersion of ceramic particles into an organic solution of a metal alkoxide, the alkoxide will be hydrolyzed. The product is extremely microfine and has a high activity. Therefore, it easily adheres on the surface of the ceramic particles floating in the suspension and also easily forms a metal oxide by heating at a low temperature. As a result, a two-layer or multi-layer structure without the occurrence of mutual chemical reaction between the ceramic particles constituting the inner nuclei of the ceramic composite powder and the metal oxide constituting the outer nuclei can be maintained.

[0012]

Effect of the invention

As described previously, according to the present invention, particles of metal oxide which do not undergo a chemical reaction with ceramic particles constituting the inner nuclei of the ceramic composite powder during the manufacturing process can be adhered as the outer nuclei around the ceramic particles. The functions of respective materials of the inner nuclei and

the outer nuclei can be freely selected. In doing this, a ceramic composite powder having multiple functions in combination simultaneously can be obtained.

[0013]

#### Application example

Next, an application example of the present invention will be explained. In 100 g ethanol, 20 g zirconium butoxide  $[\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$  were dissolved. To this solution, 2 g commercial  $\text{BaTiO}_3$  powder (average particle diameter  $0.3\ \mu\text{m}$ ) were added. Dispersion was carried out with ultrasound to prepare a barium titanate suspension. To this suspension, 20 g water were added to hydrolyze  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  to form a hydrate of Zr. Since this hydrate consisted of extremely microfine particles, it adhered on the surface of  $\text{BaTiO}_3$  particles floating in the suspension at the same time as formation. The suspension containing the  $\text{BaTiO}_3$  particles was heated at  $80^\circ\text{C}$  for one night (16 h) to evaporate the solvent of the suspension for drying. This dried material was heated at  $400^\circ\text{C}$  for 1 h. The particle diameter of the powder obtained was about  $0.6\ \mu\text{m}$ . The results of X-ray diffraction showed that it was constituted by  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{ZrO}_2$ .

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-58605

(43) 公開日 平成5年(1993)3月9日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 13/32		8516-4G		
C 0 1 G 23/00	C	7202-4G		
25/00		7202-4G		

審査請求 有 請求項の数 2 (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平3-244450

(22) 出願日 平成3年(1991)8月29日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 緒方 康行

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三  
菱マテリアル株式会社セラミックス研究所  
内

(74) 代理人 弁理士 須田 正義

(54) 【発明の名称】 セラミック複合粉体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 電気的機能、機械的機能、磁氣的機能等の複数の機能を兼備したセラミック複合粉体を得る。

【構成】 有機溶剤に金属アルコキシドを溶解してアルコキシド溶液を調製し、この溶液にセラミック粒子を分散してセラミック懸濁液を調製する。この懸濁液に水を加えて前記アルコキシドを加水分解し、このアルコキシドの加水分解生成物が前記セラミック粒子の表面に付着した複合体を調製する。この複合体を乾燥加熱して前記アルコキシド加水分解生成物を金属酸化物粒子に変え、前記セラミック粒子を核として、その周りに金属酸化物粒子が付着したセラミック複合粉体を得る。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶剤に金属アルコキシドを溶解してアルコキシド溶液を調製する工程と、この溶液にセラミック粒子を分散してセラミック懸濁液を調製する工程と、この懸濁液に水を加えて前記アルコキシドを加水分解し、この加水分解生成物が前記セラミック粒子の表面に付着した複合体を調製する工程と、この複合体を乾燥加熱して前記加水分解生成物を金属酸化物粒子に変え、前記セラミック粒子を核として、その周りに金属酸化物粒子が付着したセラミック複合粉体を得る工程とを含むセラミック複合粉体の製造方法。

【請求項2】 アルコキシド溶液に超音波を加えてセラミック粒子を分散する請求項1記載のセラミック複合粉体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電気的機能、機械的機能、磁気的機能等の複数の機能を兼備したセラミック複合粉体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ファインセラミックスは通常ある特定の性質、即ち電気的機能、機械的機能、磁気的機能等を個別に有するように製造されている。例えば、機械的機能を有するセラミックスは $Al_2O_3$ や $ZrO_2$ を主成分とするセラミック粉体を原料に用いてつくられ、誘電体セラミックスでは $BaTiO_3$ を主成分とするセラミック粉体を原料に用いてつくられる。しかし機械的性質と誘電的性質というように諸機能を同時に併せ持つセラミック複合粉体は現在開発されていない。従来、この種のセラミック複合粉体を製造する一般的な方法は、所定の組成になるようにセラミック原料粉体を成分毎に秤量し、各成分を十分に混合して均一にした後、これを焼成する方法である。この方法は十分均質な組成にするために、一旦焼成したものを粉碎し、混合と焼成を何度も繰り返さなければならない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしこの方法により十分に混合しても、混合前の微細な原料粉体は凝集し易いため、混合物の平均粒径はミクロンオーダの均一な組成になりにくい。理想的な均一な組成のセラミックスを得るためには、原料粉体として予め所定の組成になっているようなセラミックス-セラミックス原料粉末を用いることが望ましいが、このような目的に適するセラミックス-セラミックス複合粉末の製造方法は現在未だ見いだされていない。

【0004】 本発明の目的は、各種の機能を複合して同時に併せ持つセラミック複合粉体の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため

2

に、本発明のセラミックス複合粉体の製造方法は、有機溶剤に金属アルコキシドを溶解してアルコキシド溶液を調製する工程と、この溶液にセラミック粒子を分散してセラミック懸濁液を調製する工程と、この懸濁液に水を加えて前記アルコキシドを加水分解し、この加水分解生成物が前記セラミック粒子の表面に付着した複合体を調製する工程と、この複合体を乾燥加熱して前記加水分解生成物を金属酸化物粒子に変え、前記セラミック粒子を核として、その周りに金属酸化物粒子が付着したセラミック複合粉体を得る工程とを含む方法である。

【0006】以下、本発明を詳述する。

## (a) セラミック懸濁液の調製

所定の一種または二種以上の金属アルコキシドをこれを溶解することのできる有機溶剤に溶解する。金属アルコキシドのアルキル基としては、炭素数1~20のものを含む。金属元素としては有機金属を合成可能な元素はすべて含む。Na, K, Cs等のアルカリ金属、Mg, Ca, Sr, Ba等のアルカリ土類金属、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Re等の遷移金属、Cu, Zn, Al, Cd等の金属、B, Si, Ga, Ge, As, Se, In, Sn, Sb, Te, Pb, Bi等の半金属、La, Ce, Sm等の希土類元素を含む。有機溶剤としては、アルコール類、ケトン類、ベンゼン、キシレン等の芳香族化合物等が挙げられる。

【0007】 得られたアルコキシド溶液にセラミック粒子を加えて分散させ、セラミック懸濁液を調製する。このセラミック粒子は公知の粉碎法、化学合成法で作られる微粉からなり、焼結特性からサブミクロンの領域の粒度、好ましくは $1\mu m$ 以下の粒径を有する酸化物セラミック粉体である。本発明の目的を達成するために、このセラミック粒子である酸化物は上記金属アルコキシドの加水分解を通じて得られる金属酸化物と異なる機能を有する。このアルコキシド溶液の濃度及びセラミック粒子の分散量は本発明の複合粉体の最終用途に応じて決められるが、アルコキシド溶液の濃度は0.1~10モル/Lが、またセラミック粒子の分散量は上記有機溶剤に対して5~100重量%が好ましい。なお、セラミック懸濁液は、最初に有機溶剤にセラミック粒子を分散させ、次いでこの分散液に金属アルコキシドを溶解させて調製してもよい。セラミック粒子を分散させる際に、超音波を加えれば、セラミック粒子が均一に分散し、好ましい。

## 【0008】 (b) アルコキシドの加水分解

このように調製されたセラミック懸濁液に水を加えて、金属アルコキシドの加水分解を起こさせる。一般にアルコキシドの加水分解生成物は数10~数1000オングストロームの極めて微細な粒子であるため、加水分解生成物の活性エネルギーは極めて高く、それ自身が有機溶剤中に単独で安定して分散することは困難であり、従っ



3

て、アルコキシド加水分解生成物の粒子は自発的に有機溶剤中に浮遊しているセラミック粒子の表面上に付着する。

#### 【0009】(c) セラミック複合粉体の製造

上記懸濁液から有機溶剤と水を含む液体を蒸発させることにより、或いは懸濁液を遠心分離又は濾過して分離物を乾燥することにより、アルコキシド加水分解生成物がセラミックス粒子に付着して成る複合物が得られる。この複合物を金属アルコキシドが分解して金属酸化物を生成する温度以上であって、この金属酸化物がセラミック

粒子と反応する温度未満で加熱すると、セラミック粒子を核として、その周りに金属酸化物粒子が付着した二層構造を有するセラミック複合粉体を得られる。

【0010】また上述のような本発明の製造工程を繰返すことにより、三層以上の構造を持つセラミック複合粉体を製造することができる。

#### 【0011】

【作用】金属アルコキシドの有機溶液にセラミック粒子が分散した懸濁液に水を添加すると、アルコキシドが加水分解される。その生成物は極めて微細で高活性であるため、懸濁液中に浮遊しているセラミック粒子の表面に容易に付着するとともに低温の加熱により容易に金属酸化物を生成する。この結果、セラミック複合粉体の内核を構成するセラミック粒子と外核を構成する金属酸化物は互いに化学反応を生じることなく二層またはそれ以上

4

の多層構造を維持する。

#### 【0012】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、セラミック複合粉体の内核を構成するセラミック粒子の周りに製造工程中においてこれと化学反応しない金属酸化物の粒子を外核として付着させることができ、内核と外核の各々の材料の機能を自由に選択できる。これにより、複数の機能を同時に併せて持つセラミック複合粉体を得られる。

#### 【0013】

【実施例】次に本発明の実施例を説明する。エタノール100gにジルコニウムブトキシド  $[Zr(OC_4H_9)_4]$  20gを溶解し、この溶液に市販のBaTiO<sub>3</sub>粉末(平均粒径0.3μm)2gを加え、超音波により分散させて、チタン酸バリウム懸濁液を調製した。この懸濁液に水20gを加えて、 $Zr(OC_4H_9)_4$ を加水分解し、Zrの水和物を生成させた。この水和物は極めて微粒子であるため、生成と同時に懸濁液に浮遊しているBaTiO<sub>3</sub>粒子の表面に付着した。このBaTiO<sub>3</sub>粒子を含有する懸濁液を80℃で一晩(16時間)加熱し懸濁液の溶媒を蒸発して乾燥した。この乾燥物を400℃で1時間加熱した。得られた粉体の粒径は約0.6μmであり、X線回折の結果からBaTiO<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>から構成されていることが判明した。